

L. Merrill

# Die Druckabhängigkeit der Übergangstemperatur zur Supraleitung von Blei

A. EICHLER und J. WITTIG

Physikalisches Institut der Universität Karlsruhe

Eingegangen am 19. September 1968

JAN 23 1969

## Pressure Dependence of the Superconducting Transition Temperature of Lead

A high pressure apparatus has been developed which permits the measurement of the electrical resistance up to pressures of 200 kbar at liquid helium temperatures. Special efforts have been made for the accurate determination of the temperature of the sample above 4.2° K. The pressure dependence of the superconducting transition temperature of lead has been redetermined in order to get a well defined internal high pressure manometer for use at low temperatures.

Eine Apparatur wurde konstruiert, die es ermöglicht, auch bei tiefen Temperaturen Drücke bis etwa 200 kbar zu erzeugen. In dieser Presse wurde der  $T_c$ - $P$ -Zusammenhang der Sprungtemperatur von Blei gemessen durch Anschluß an bekannte Druckfixpunkte bei Zimmertemperatur. Dabei wurde besondere Sorgfalt auf die genaue Temperaturbestimmung oberhalb von 4,2° K verwandt. Mit dieser neuen Messung kann Blei als inneres Manometer in Hochdruckexperimenten bei tiefen Temperaturen verwendet werden.

### Einleitung

Die Anwendung sehr hoher Drücke bei tiefen Temperaturen, die in jüngster Zeit bei Untersuchungen zur Supraleitung unter hohem Druck sehr aktuell geworden ist [1–4], erfordert neue Meßmethoden für den Druck in der Zelle. Um die erforderliche Menge an flüssigem Helium auf die Größenordnung von einigen Litern zu beschränken, müssen die Apparaturen klein bleiben, was bedingt, daß auch die Druckzellen für Drücke von etwa 100 kbar und mehr sehr klein gehalten werden müssen. Damit wachsen die Schwierigkeiten der Druckbestimmung aus der Pressenkraft stark an. Auf diese Schwierigkeiten wird bei der Beschreibung der hier durchgeführten Experimente näher eingegangen.

Ein besseres Verfahren zur Druckbestimmung ist die Verwendung einer Eichsubstanz, die neben der Probe in der Druckzelle montiert ist und als internes Manometer dient. Für Untersuchungen im Bereich der Helium-Temperaturen scheint Blei als Eichsubstanz besonders geeignet, da nämlich die Übergangstemperatur zur Supraleitung von Blei genügend stark druckabhängig ist, um eine Druckmessung mit befriedigender Genauigkeit zu gestatten. Die weiteren Vorteile von Blei sind:

1. Bis 160 kbar erleidet Blei keine Phasenumwandlung, so daß bis dorthin ein stetiger Verlauf  $T_c(p)$  vorliegt.

2. Über den ganzen für uns verfügbaren Druckbereich bleibt  $T_c$  oberhalb der Temperaturgrenze für He<sup>4</sup>.

3.  $T_c(0)$  von Blei ist unempfindlich gegen Kaltverformung der Bleiprobe [5]. Blei kann also auch in solchen Experimenten als Manometer verwendet werden, bei denen der Druck bei 4,2° K geändert wird.

Von Nachteil scheint zunächst der etwas unbequeme Temperaturbereich zwischen 4,2° K und 7,2° K zu sein. In dieser Arbeit wird beschrieben, wie durch geeignete Konstruktion der Druckapparatur Temperaturdifferenzen zwischen Druckzelle und Thermometer vermieden werden.

Die Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur von Blei wurde schon von mehreren Autoren untersucht, in den meisten Fällen jedoch nur im unteren Druckbereich bis 40 kbar [6–10]. Eine vorläufige Eichung bis etwa 150 kbar liegt in der Arbeit von WITTIG vor [11]. Die bei dieser Untersuchung verwendete

Technik, bei Zimmertemperatur Kraft anzulegen und mit einer Schraube zu arretieren (clamp-Technik), ergibt beim Verschrauben leicht unkontrollierbare Kraftänderungen. Die eingestellten Drücke wurden über bekannte Phasenumwandlungen bei Zimmertemperatur bestimmt. Dabei besteht die Gefahr, insbesondere bei etwas verzögerten Phasenumwandlungen zu hohe Drücke einzustellen.

Die Arbeit, über die hier berichtet wird, versucht die vorläufige Eichung von WITTIG zu verbessern. Um von den Nachteilen der clamp-Technik frei zu kommen, wurde eine neue Apparatur gebaut, die im ersten Teil der Arbeit beschrieben ist. Der zweite Teil gibt die Druckeichung der Bleiprobe und eine kritische Diskussion der mit der verbesserten Technik erreichten Genauigkeit.

### I. Apparatur

#### a) Presse

Der in Abb. 1 gezeigten Presse liegt als Prinzip eine einfache Schraubtechnik zugrunde, deren wesentlicher Vorteil — insbesondere gegenüber Hebelapparaturen — der große verfügbare Hub ist.

Zwei starke Flansche aus austenitischem Cr-Ni-Stahl (7 und 11)<sup>1</sup> können durch drei Schraubpaare (5) aufeinander zu bewegt werden. In den unteren der beiden Flansche ist ein Topf aus übervergütetem Kupfer-Beryllium eingeschraubt (12), in welchem zwei Druckstempel (14) liegen. Die Kraftübertragung vom oberen Flansch auf die Druckstempel erfolgt über ein Widerlager aus Cu-Be (8), eine Stahlkugel (10) und einen Führungskolben aus Cu-Be (13), der gut in den Topf eingepaßt ist, damit ein Verkippen der Druckstempel gegeneinander vermieden wird. Die Stahlkugel dient zur Zentrierung der beiden Flansche und als Gelenk. Sie kann kleine Fehljustierungen des unteren Flansches aufnehmen, der frei verschiebbar auf den Schrauben liegt. Die ganze Presse hängt an dem mittleren Tragrohr (1) — einem 72 cm langen Conracid-Rohr von nur 0,5 mm Wandstärke und einem Durchmesser von 16 mm, an das oben ein stärkeres Edelstahlrohr angesetzt ist<sup>2</sup>. Dieses ist

<sup>1</sup> Die hier in Klammern angegebenen Zahlen beziehen sich auf Abb. 1.

<sup>2</sup> Dieser Aufbau der Rohre wurde gewählt, um bei ausreichender Stabilität die Wärmeleitung über die Rohre möglichst klein zu halten.

drehbar durch die Abdeckplatte des Kryostatenkopfes vakuumdicht durchgeführt, so daß die ganze Apparatur um die Mittelachse geschwenkt werden kann.

Mit zwei ähnlich zusammengesetzten Rohren (2), in die unten noch Imbus-Schraubköpfe (4) eingelötet wurden, lassen sich die Schraubbolzen (5) drehen, die

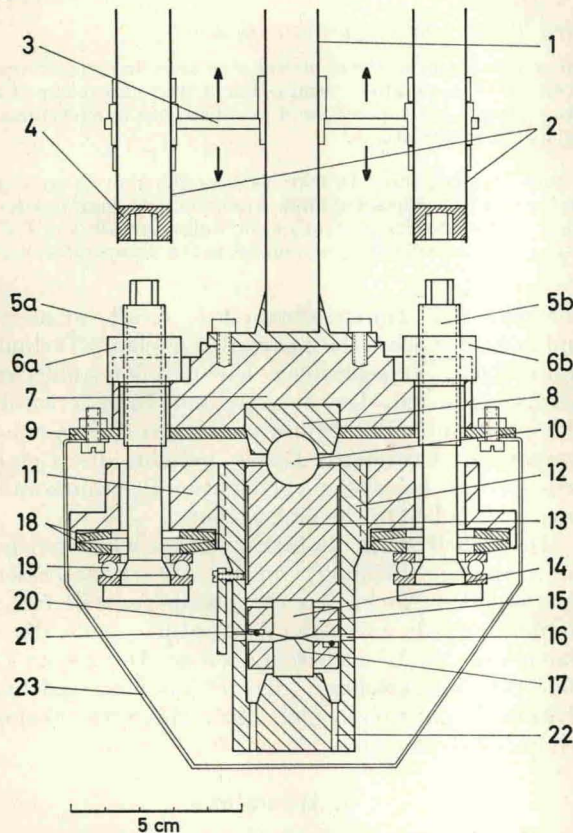


Abb. 1. Querschnittszeichnung der Presse. 1 Tragrohr (Contraacid), 2 Drehrohre (Contraacid), 3 Führung der Drehrohre (Messing), 4 Imbus-Schraubkopf (dient als Steckschlüssel), 5 Schraubbolzen (Cu-Be), 6 Mutter (Cu-Be): a Rechtsgewinde, b Linksgewinde, 7 Oberer Flansch (V4A), 8 Widerlager (Cu-Be), 9 Kupferplatte als oberer Abschluß des Cu-Käfigs (23), 10 Gelenkkugel (Wälzlagerstahl), 11 Unterer Flansch (V4A), 12 Cu-Be-Topf, 13 Führungskolben (Cu-Be), 14 Oberer Druckstempel (Hartmetall), 15 Schrumpfring (Cu-Be), 16 Bohrung für Kontaktdrähte, 17 Druckzelle, 18 Tellerfedern (Federstahl), 19 Kugellager, 20 Cu-Be-Plättchen für Kompensations-DMS, 21 Thermoresistor, 22 Bohrungen für Probenmontage, 23 Kupferkäf zur Temperaturhomogenisierung

am Gewindeende einen Sechskant tragen. Die Schraubköpfe sind kugelgelagert (19), die Muttern (6) im oberen Flansch gegen Verdrehung gesichert eingesetzt. Diese Anordnung soll gewährleisten, daß beim Drehen der Schrauben möglichst kein Drehmoment auf den frei beweglichen unteren Flansch und damit auf den unteren Druckstempel übertragen wird. Außerdem wurde jeweils gegenüber einer Schraube mit Rechtsgewinde (a) eine solche mit Linksgewinde (b) angeordnet. Dadurch erreicht man, daß sich beim gleichzeitigen und gleichmäßigen Anziehen bzw. Lösen zweier solcher Schrauben die Drehmomente gegenseitig nahezu aufheben und daß das Tragrohr nur den kleinen überschüssigen Anteil aufzunehmen hat.

Das aufzuwendende Drehmoment beim Anziehen einer einzelnen Schraube beträgt selbst unter hohen Belastungen nicht mehr als 150 bis 200 kp<sub>cm</sub>. Um Leichtgängigkeit der Schrauben auch bei tiefen Temperaturen zu erzielen, wurde als Schmiermittel eine Mischung aus Trockenmolykote und Teflon verwendet, die sich sehr bewährt hat.<sup>3</sup> Damit man die Schraubpaare nacheinander anziehen kann, muß man die Drehrohre umstecken können. Dafür ist die Apparatur drehbar aufgehängt; ein Justiersechskant auf dem Kryostatenkopf ermöglicht genaues Schwenken um jeweils 60°. Die Dosierbarkeit der Kraft läßt sich etwas variieren durch geeignete Wahl der Tellerfedern (18). Die Tellerfedern sind ein wesentlicher Bestandteil der ganzen Presse. Als weichste Stelle sind sie mit ihrer Federkonstante bestimmend für kleine Kraftänderungen des Systems. Sie wurden mit der Absicht eingebaut, den Hub des Systems zu vergrößern und zu vermeiden, daß beim Anziehen eines zweiten Schraubpaares ein schon angespanntes wieder entlastet und die ganze Kraft schließlich immer nur von einem Schraubpaar getragen würde. Meistens wurden Tellerfedern verwendet, die bei etwa 1,50 t flachgedrückt waren. In einigen Experimenten, bei denen nur kleine Drücke erzeugt werden sollten, kamen weichere Federn mit dem gleichen Gesamthub zum Einsatz.

#### b) Kraftmessung

Zur Bestimmung der Pressenkraft sind an zwei gegenüberliegenden Stellen der Außenseite des Cu-Be-Zylinders (12, Abb. 1) Dehnungsmeßstreifen (DMS) aufgeklebt.<sup>4</sup> Sie sind zusammen mit zwei Kompensationsstreifen auf einem unverspannten Cu-Be-Plättchen (20) zu einer Vollbrücke geschaltet, so daß die Temperaturabhängigkeit der DMS-Widerstände kompensiert ist. Die Verstimmung der Brücke, die ein Maß für die Dehnung der Wand des Cu-Be-Topfes ist, wird mit einem Gleichspannungsverstärker (Keithley 149) gemessen. Die Empfindlichkeit bei Zimmertemperatur beträgt etwa 300  $\mu$ V pro Tonne aufgewendeter Pressenkraft bei einem Meßstrom von etwa 12 mA.

Es stellt sich heraus, daß sich in unserer Anordnung mit normalen metrischen Schrauben (M 12) 10 t Gesamtlast ohne bleibende Verformung erreichen lassen. Die unter Höchstlast bei Zimmertemperatur auftretenden plastischen Verformungen führen zu einer Kraftabnahme von weniger als 3%.

#### c) Gesamtanordnung, Kryostat

Die gesamte Presse hat eine Masse von ungefähr 5 kg. Sie hängt am Tragrohr in ein 85 cm langes gläsernes Heliumdewar mit 14 cm Innendurchmesser. Dieses ist von einem weiteren Dewargefäß für flüssige Luft umgeben. Um Apparatur und Glasgefäß von 80° K auf 4,2° K abzukühlen, benötigt man 1,5 bis 2 l flüssiges Helium. In einem Experiment wurden durch-

<sup>3</sup> Die Qualität der Teflonschmierung hängt sehr stark von dem benutzten Fabrikat ab. "Fluoro Glide" — Film Bonding Grade — Teflonspray der Fa. Chemplast, Wayne, New Jersey, USA, gibt eine ausgezeichnete dauerhafte Schmierwirkung. Bei zu reichlicher Anwendung sind die Schrauben sogar nicht mehr selbsthemmend.

<sup>4</sup> SR 4 Phenolharz DMS (120  $\Omega$ ) der Hottinger Baldwin Meßtechnik GmbH, Darmstadt. Kleber: Phenolharz Klebstoff BC 6035.